

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-118399

(43) Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.Cl. G02F 1/1333  
C07J 41/00  
C08F 20/36  
C09K 19/36  
C09K 19/38

(21)Application number : 05-150355 (71)Applicant : SAMSUNG ELECTRON DEVICES  
CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1993 (72)Inventor : PARK JAE G

(30)Priority

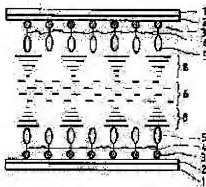
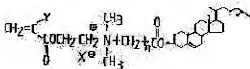
Priority number : 92 9217423      Priority date : 24.09.1992      Priority country : KR

(54) CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL COMPOUND AND HIGH POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT FORMED BY UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a high polymer dispersed liquid crystal display element with which a low driving voltage and high contrast are embodied.

**CONSTITUTION:** The cholesteric liquid crystal compd. precursor expressed by formula is applied between two sheets of glass substrates 1 and 1 formed with ITO transparent electrodes 2 at 50 to 1000Å; thickness and thereafter, nematic liquid crystals and the precursor of a high-polymer gel are injected therebetween and are irradiated with UV rays to effect photopolymerization, by which the hydrophilic sections 3 of the high-polymer main chains of the cholesteric liquid crystals 4 polymerized to a high polymer are made to exist only on the surfaces of the ITO transparent electrodes 2 and hydrophobic sections 5 are bordered with the nematic liquid crystal molecules 6 and the high-polymer gel 7. In the formula, (n) denotes an integer from 1 to 20; X denotes halogen, Y is  $\geq 1$ C hydrocarbon groups contg. at least one kind among hydrogen, oxygen, sulfur and nitrogen.



**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

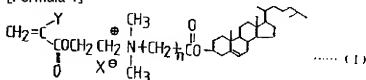
**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]a cholesteric system with following structural-formula (I) — liquid crystal compounds and these polymerizations — polymers — a cholesteric system characterized by coming-izing — a liquid crystal compound.

[Formula 1]



(Halogen and Y of n are hydrogen, oxygen, sulfur, and a hydrocarbon group of one or more carbon numbers of nitrogen for which a kind is included at least the integer of 1-20, and X among a formula.)

[Claim 2]the surface of two glass substrates in which a transparent electrode was formed — the cholesteric system according to claim 1, after applying a liquid crystal compound to a thickness of 50-1000 Å. A polymers distribution liquid crystal display element characterized by coming to be formed by pouring in a nematic liquid crystal and a precursor of polymer gel, and irradiating with and carrying out photopolymerization of the ultraviolet rays.

---

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
2.\*\*\* shows the word which can not be translated.  
3.In the drawings, any words are not translated.

### [Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]the cholesteric system in which this invention has amphiphilicity in a polymer liquid crystal dispersed system — a liquid crystal, and this cholesteric system — it is related with the polymers distribution liquid crystal display element which raised the characteristic especially memory nature, and contrast of the dispersed system to the maximum by using a liquid crystal as a phase transition induction object in the surface treatment of a clear glass electrode, and a liquid crystal cell.

[Description of the Prior Art] Liquid crystal material is widely used for various kinds of monotonous display devices from having the peculiar characteristic which it is going to arrange in the fixed direction according to an external stimulus, for example, an electric field, a magnetic field, and mechanical force.

[0004] Since polarization must be used in order to use a liquid crystal for a monotonous display device, a polarizing plate is certainly needed. In this case, since lights other than polarization are also absorbed, the cooling system for removing the heat to generate is needed for coincidence. The most important thing is that the orientation treatment for making the glass electrode surface carry out initial orientation of the liquid crystal is certainly required. Such a series of head end processes decreased the economical efficiency of liquid crystal cell manufacture as a display device, and have induced deterioration of display quality, and the increase in a defective fraction.

[0006]When the above dispersion-transparent modes are used, unlike the existing liquid crystal cell, a polarizing plate does not have necessity, and a cooling system does not have necessity.

either. Since a process is simplified, economical efficiency of the biggest strong point can improve, and liquid-crystal-orientation processing is not not only required at all, but it can reduce a defective fraction.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the conventional liquid crystal polymer dispersed system has dramatically high driver voltage, and has a fault to which contrast becomes low by the slight transmitted light at the time of voltage un-impressing.

[0008] this invention person is in charge of using a polymer liquid crystal dispersed system as a display device. The result of having repeated prolonged research the low contrast and high driver voltage which were the conventional faults being improved, and a simple drive system being made possible especially using memory nature, Amphiphilic cholesteric liquid crystal (amphiphilic cholesteric liquid crystal) with a special structural formula is found out, and it comes to complete this invention.

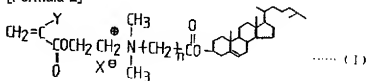
[0009] The purpose of this invention is to provide the polymers distribution liquid crystal display element which raised memory nature and contrast.

[0010]

[Means for Solving the Problem] a liquid crystal precursor in which this invention is shown by following structural-formula (I), and a cholesteric system which polymerized and polymers-ized this — it is a liquid crystal compound.

[0011]

[Formula 2]



[0012] (Halogen and Y of n are hydrogen, oxygen, sulfur, and a hydrocarbon group of one or more carbon numbers of nitrogen for which a kind is included at least the integer of 1–20, and X among a formula.) Again this invention, the surface of two glass substrates in which the transparent electrode was formed — the above-mentioned cholesteric system — after applying a liquid crystal compound to a thickness of 50–1000 Å, it is the obtained polymers distribution liquid crystal display element which poured in the nematic liquid crystal and the precursor of polymer gel, irradiates with ultraviolet rays and carried out photopolymerization.

[0013] In this invention, a liquid crystal precursor shown by the above-mentioned general formula (I), A cholesterol group (tail portion) who compatibility with water is dramatically low, namely, has hydrophobicity. It is the feature that compatibility with water is the amphipatic molecule which equipped the same intramolecular with a very good tetravalent ammonium salt group (head portion). It is one feature again to have a double bond which can polymerize by a free radical initiator or ultraviolet light in a hydrophilic nature position in molecular structure (head portion).

[0014] A liquid crystal precursor of the above-mentioned general formula (I) can be manufactured, for example according to the following courses. That is, it is alike in a reaction vessel possessing a cooling system and a device from which water by which it is generated as a reaction advances is removed, and heats gradually, and it is made to react for 20 to 30 hours, after dissolving respectively cholesterol and 1 mol of 11-bromoundecanoic acid at a time in picking and toluene, refluxing toluene. A hydroquinone small quantity which is 0.5 mol of N and N'-dimethylaminoethyl methacrylate, and polymerization inhibitor is added together, and it is made to react for 20 to 30 hours, after making toluene remove and recrystallize under decompression and obtaining a white intermediate, carrying out flowing-back heating with an acetonitrile solvent. It is made to dissolve in chloroform and a white solid obtained by removing under decompression of an after-reaction solvent is refined to a high grade using silica gel.

[0015] Since an amphipatic molecule which is a liquid crystal precursor of general formula (I) of this invention has a thermodynamically stable structure when it dissolves in water, it has the

character in which a head portion of hydrophilic nature and hydrophobic tail portions try to gather mutually. Therefore, in order to make a thin film of a cholesteric-liquid-crystal precursor of general formula (I), After washing the surface of a glass substrate washed first very cleanly with distilled water and coating a thickness of 1-5 micrometers with water on this glass substrate surface, it drops gradually at a time one drop of thing which melted an amphiphilic liquid crystal precursor of general formula (I) in about 50-100 mg at 5 ml of diethylether which is an organic solvent on the surface of a glass substrate, and an ether layer is coated on a water layer. making a water layer on the surface of a glass substrate irradiate with and polymers-ize a 365-nm ultraviolet radiation line to a liquid crystal precursor which is making a film, after this evaporates ether thoroughly at ordinary temperature over about 2 to 3 hours -- a cholesteric system -- a liquid crystal polymer is manufactured. At this time, the intensity of light is made into 10 - 100 mJ/cm<sup>2</sup>, and, as for optical irradiation time, it is desirable to carry out in 30 minutes thru/or 2 hours. Water which remains in the glass substrate surface is carried out as [ change / on the water surface / a liquid crystal precursor / make it freeze quickly at abbreviation-20 \*\*--30 \*\*, and / an array state ], and is evaporated under a high vacuum. Thickness of a liquid crystal layer to need can be adjusted by repeating such operation.

[0016]After adjusting thickness for two glass substrates produced as mentioned above uniformly using Speicher and forming a cell, a liquid crystal mixture which mixed a nematic liquid crystal and a monomer which can form polymer gel by polymerization together is poured in here between cells using capillarity. then, a cholesteric system eventually completed by polymerizing a cell using 365-nm ultraviolet radiation -- a liquid crystal cell by which the surface treatment was carried out with a liquid crystal can be obtained.

[0017]  
[Function]The liquid crystal cell of this invention is explained more to details. As conventionally shown in drawing 1, after forming in the ITO transparent electrodes 2 and 2 inside the two glass substrates 1 and 1, It formed in the orienting films 3 and 3 on it, mixed pouring of a pneumatic liquid crystal, a little cholesteric liquid crystal, and the polymer gel was carried out together among these glass substrates 1 and 1, and the polymers distribution liquid crystal display element was manufactured. Therefore, a pneumatic liquid crystal came to have cholesteric texture (or POKARU conicity texture) 4' through the whole cell, and there was a problem that driver voltage went up.

[0018]On the other hand, since the amphiphilic cholesteric liquid crystal of this invention melts into water easily by the hydrophilic radical, as shown in drawing 2, it can form LB film good between the two glass substrates 1 and 1 in which the ITO transparent electrode 2 was formed. That is, the hydrophilic part 3 of the polymers main chain 4 of the polymers-ized cholesteric liquid crystal is made to exist only in the surface of the ITO transparent electrode 2, and it is made to carry out the boundary of the hydrophobic site 5 to the nematic liquid crystal element 6 and the polymer gel 7.

[0019]Since the POKARU conicity texture 8 is formed only in the surface side of the ITO transparent electrode 2 of a cell and the nematic liquid crystal 6 comes to exist in a central site by this as shown in drawing 3, Driver voltage is made low to the level of the nematic liquid crystal 6, and the dispersion nature (contrast) can have a high value like a POKARU conicity texture.

[0020]The liquid crystal cell of this invention produced by making it above demonstrates the effect that the performance of contrast and driver voltage not only improves by leaps and bounds, but the simple drive system using especially memory nature becomes possible.

[0021]  
[Example]Hereafter, this invention is explained more to details, giving an example.

[0022][Example 1] 386.66 g (1 mol) of cholesterol and 11-bromoundecanoic acid 265.19g (1 mol) were melted in toluene, and it put into the 1-l. three-lot flask provided with the cooling system and the DIN stack device from which the water produced by a reaction is removed. Heating a flask gradually, toluene was refluxed and was made to react for 24 hours. After removing toluene under after-reaction decompression, it recrystallized, the white crystals (intermediate)

of the high grade were obtained, and this was dried thoroughly.

[0023] 79.6 g (0.5 mol) of N-N'-dimethylaminoethyl methacrylate and the above-mentioned intermediate are put into the 500-ml one-lot flask with which the condensator was equipped, and 10 mg of hydroquinone which is polymerization inhibitor is added, and it was made to react for 24 hours, carrying out flowing-back heating with an acetonitrile solvent. After melting in chloroform the white solid obtained by removing under decompression of an after-reaction solvent, the cholesteric liquid crystal monomer which passed to the board which filled silica gel and was refined by the high grade was obtained.

[0024] 100 mg of this compounded cholesteric liquid crystal monomer was melted in 5 ml of diethylether, and the transparent solution was made. After synthetic detergent washed the glass substrate in which the ITO transparent electrode was vapor-deposited the 1st order, it washed thoroughly at acetone and hexane and the surface was dried. After applying the distilled water from which ion was removed to the surface of this washed glass substrate, the solution which melted the above-mentioned cholesteric liquid crystal monomer was gradually dropped at diethylether on distilled water through the micro injector. After ether was thinly applied on the water layer, it was neglected for about 2 hours and made to volatilize thoroughly at a room temperature. When the thin film of the cholesteric liquid crystal monomer was formed on the water layer, the cholesteric liquid crystal polymers-ized by irradiating this with ultraviolet radiation was produced. The strength of ultraviolet radiation of the irradiation time at this time was  $70 \text{ mJ/cm}^2$  for 2 hours. Then, after freezing the glass substrate surface rapidly at abbreviation-20 °C temperature, water was thoroughly removed under the high vacuum (0.0001 Torr).

[0025] Making the cholesteric liquid crystal layer polymers-ized on the surface of the glass substrate by the same method as the above, one piece used other one piece as covering of a cell as a lower layer of a cell. At this time, the thickness of the cholesteric liquid crystal layer on the prepared glass substrate was about 100 Å.

[0026] On the other hand, 0.001 % of the weight of acetophenone derivatives were added as a photopolymerization initiator to 20 % of the weight of urethane system diacrylate monomers, it mixed with 80 % of the weight of E48 liquid crystals of MAKU with a nematic phase uniformly, and the liquid crystal mixture was prepared. The cell was made from the aforementioned glass substrate using 15-micrometer-thick Speicher, and the above-mentioned liquid crystal mixture was poured in using capillarity. After pouring was completed, in the strength of  $500 \text{ mJ/cm}^2$ , it irradiates with ultraviolet radiation for 10 minutes, it was polymerized, and the liquid crystal cell was manufactured. Then, the usual method estimated contrast, driver voltage, and speed of response, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0027] (Examples 2-4) Although the liquid crystal cell was manufactured like Example 1, the thickness of the cholesteric-liquid-crystal surface layer was 250 Å (example 2), 500 Å (example 3), and 1000 Å (example 4). The physical properties of these liquid crystal cells were similarly estimated as said Example 1, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0028] (Comparative example 1) The liquid crystal cell was manufactured like Example 1 except having omitted carrying out a surface treatment by cholesteric liquid crystal. The physical properties of this liquid crystal cell were similarly estimated as said Example 1, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0029]

[Table 1]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a figure showing typically the section of the polymers distribution liquid crystal display element with which a conventional nematic liquid crystal and cholesteric liquid crystal were mixed.

[Drawing 2] It is a figure showing typically the section of the liquid crystal cell structure in which the surface treatment was carried out by the cholesteric liquid crystal of this invention.

[Drawing 3] It is a figure showing more the section of the liquid crystal cell structure of drawing 2 in details.

[Description of Notations]

1 Glass substrate

1' Glass substrate

2 ITO transparent electrode

2' ITO transparent electrode

3 A hydrophilic part

3' Orienting film

4 The polymers main chain of cholesteric liquid crystal

5 Cholesteric texture (POKARU conicity texture)

5 Hydrophobic site

6 Nematic liquid crystal element

7 Polymer gel

8 POKARU conicity texture

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118399

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(5)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		9225-2K		
C 0 7 J 41/00		9051-4C		
C 0 8 F 20/36	MM R	7242-4J		
C 0 9 K 19/36		7457-4H		
		7457-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5—150355	(71)出願人	590002817 三星電管株式會社 大韓民國京畿道華城郡台安邑▲しん▼里 575番地
(22)出願日	平成5年(1993)6月22日	(72)発明者	朴在根 大韓民國京畿道水原市楊善区梅灘洞998番 地住公アパート401—504
(31)優先権主張番号	92—17423	(74)代理人	弁理士 筒井 大和
(32)優先日	1992年9月24日		
(33)優先権主張国	韓国(KR)		

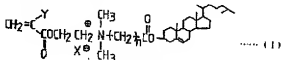
(54)【発明の名称】 コレステリック系液晶化合物及びこれを利用した高分子分散液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 低駆動電圧、高コントラストを実現した高分子分散液晶表示素子を提供する。

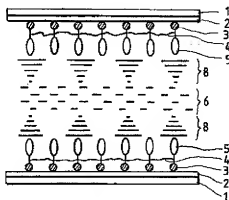
【構成】ITO透明電極2を形成した2枚のガラス基板1、1の間に下記的一般式(I)

【化.3】



(式中、 $n$ は1~20の整数、 $X$ はハロゲン、 $Y$ は酸素、氮素、硫黄および窒素の少なくとも一種を含む炭素数1個上の置換炭化水素基である。)で示されるポリスチレンリキ系液晶化合物前駆体を50~1000Åの厚さに塗布した後、ネマチック液晶と高分子化ゲルの前駆体を含入り、紫外線を照射して光重合することにより、高分子化されたエラストリック液晶4の高分子主鎖の親水性部位3をITO透明電極2の表面にだけ存在させ、疎水性部位5をネマチック液晶分子6及び高分子リグ7と境界させる。

图 3



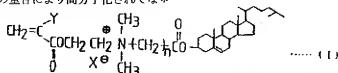
1. ガラス基板
2. ITO透明電極
3. コレスティック液晶の親水性部位
4. コレスティック液晶の高分子主鎖
5. コレスティック液晶の疎水性部位
6. ネマチック液晶分子
8. ボーカルコンニクテクスチャ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)を持つコレステリック系液晶化合物及びこれらの重合により高分子化されてな

\*ることを特徴とするコレステリック系液晶化合物。

## 【化1】



(式中、nは1~20の整数、Xはハロゲン、Yは水素、酸素、硫黄および窒素の少なくとも一種を含む炭素数1個以上の炭化水素基である。)

【請求項2】 透明電極を形成した2枚のガラス基板の表面に請求項1記載のコレステリック系液晶化合物を50~1000Åの厚さに塗布した後、ネマチック液晶と高分子ゲルの前駆体注入し、紫外線を照射して光重合させることにより形成されてなることを特徴とする高分子分散液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子液晶分散系にて両親水性を有するコレステリック系液晶、及びこのコレステリック系液晶を透明ガラス電極の表面処理並びに液晶セル内の相転移誘発体として使用することによって分散系の特性、特にメモリー性とコントラストを最大に向上させた高分子分散液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶物質は外部の刺激、例えば電場、磁場、機械的力によって一定の方向に配列しようとする固有の特性を持っていることから、各種の平板表示素子に広く利用されている。

【0003】液晶物質のこのような特性は液晶分子の異方性に基因する。異方性とは分子の配列方向によって物理的特性が方向毎に異なる現象を云う。液晶表示素子は既存のブラウン管に比べて軽く、駆動電圧が非常に低いばかりでなくコントラストが高いという特長がある。

【0004】液晶を平板表示素子に利用するためには偏光を使用しなければならないので必ず偏光板を必要とする。この場合、偏光以外の光も吸収されるので、発生する熱を除去するための冷却装置が同時に必要となる。最も重要なことは、ガラス電極表面に液晶を初期配向させるための配向処理が必ず要求されることである。このような一連の前処理工程が表示素子としての液晶セル製造の経済性を減少させ、表示品位の低下や不良率の増加を誘発している。

【0005】このような従来の液晶表示素子の問題点を解決すべく、最近では高分子樹脂に液晶を分散させた液晶※

※高分子分散系を表示素子として利用しようとする研究開発が非常に活発に進行中である。高分子前駆体に低分子

10 液晶を混合して重合させることにより、分子量が増加するにつれて液晶が高分子と相分離し、高分子マトリックスに低分子液晶が独立した液晶粒子の形態で分散される。このような状態で液晶セルのガラス電極に電圧を印加すると、液晶粒子内の液晶が電場方向に配列するので光は散乱しないのでそのまま透過し、透明状態が維持されるが、電圧を印加しない時は、光が高分子樹脂の中を通過する時に液晶粒子内の液晶の屈折率が粒子毎に異なるので散乱されて不透明になる。

【0006】上記のような散乱一透過モードを利用すると、既存の液晶セルとは異なり、偏光板が必要無く、冷却装置も必要無い。最も大きな長所は、液晶配向処理が全く要求されないばかりでなく、工程が単純化されるので経済性が向上し、不良率を低減することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の液晶高分子分散系は、駆動電圧が非常に高く、電圧非印加時のわずかな透過光によりコントラストが低くなる欠点を持っている。

【0008】本発明者は、高分子液晶分散系を表示素子として利用するにあたり、従来の欠点であった低コントラストと高駆動電圧とを改善し、特にメモリー性を利用して単純駆動方式を可能にすべく長期間研究を重ねた結果、特殊な構造式を持つ両親水性コレステリック液晶(amphiphilic cholesteric liquid crystal)を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

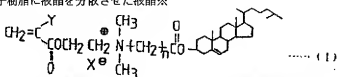
【0009】本発明の目的は、メモリー性とコントラストを向上させた高分子分散液晶表示素子を提供することにある。

## 【0010】

40 【課題を解決するための手段】本発明は、下記構造式(1)で示される液晶前駆体、及びこれを重合して高分子化したコレステリック系液晶化合物である。

## 【0011】

## 【化2】



【0012】(式中、nは1~20の整数、Xはハロゲン、Yは水素、酸素、硫黄および窒素の少なくとも一種

を含む炭素数14以上の炭化水素基である。)また、本発明は、透明電極を形成した2枚のガラス基板の表面に上記コレステリック系液晶化合物を50〜1000Åの厚さに塗布した後、ネマチック液晶と高分子ゲルの前駆体を注入し、紫外線を照射して光重合させて得た高分子分散液晶表示素子である。

【0013】本発明において、上記一般式(1)で示される液晶前駆体は、水との親和性が非常に低い、すなわち疎水性を持つコレステロールグループ(尾部分)と、水との親和性が非常に良好な4価のアミノニウム塩グループ(頭部分)とを同一分子内に備えた両親媒性分子であることが特徴であり、分子構造中親水性位置(頭部分)にフッラジカル開始剤又は紫外線光によって重合が可能な二重結合を持っているのが又ひとつの特徴である。

【0014】上記一般式(1)の液晶前駆体は、例えば次のような経路により製造することができる。すなわち、コレステロールと11-プロモウンデカン酸とを各々1モルずつ取り、トルエンに溶解させた後、冷却装置と、反応が進行するにつれて発生する水を除去する装置とを具備した反応槽にて徐々に加熱し、トルエンを還流させながら20〜30時間反応させる。減圧下でトルエンを除去して再結晶させ、白色の中間体を得た後、0.5モルのN、N'-ジメチルアゾビスエチルメタクリレートと重合防止剤であるヒドロキノン少量を一緒に加え、アセトニトリル溶媒にて還流加熱させながら20〜30時間反応させる。反応後溶媒を減圧下にて除去し、得られた白色固体をクロロホルムに溶解させ、シリカゲルを利用して高純度に精製する。

【0015】本発明の一般式(1)の液晶前駆体である両親媒性分子は、水に溶解した時に熱力学的に安定した構造を持つため親水性の頭部分と疎水性の尾部分とが互いに集まろうとする性質を持っている。従って一般式

(1)のコレステリック液晶前駆体の薄膜を作るには、まず非常に清潔に洗浄したガラス基板の表面を蒸留水で洗い、このガラス基板表面に水を1〜5μmの厚さにコーティングした後、一般式(1)の両親媒性液晶前駆体を有機溶媒であるジエチルエーテル5mlに50〜100mg程度に溶かしたものをガラス基板の表面に徐々に一滴ずつ落として水層上にエーテル層がコーティングされるようにする。これを約2〜3時間かけて常温でエーテルを完全に蒸発させた後、ガラス基板表面の水層に膜を作っている液晶前駆体に365nmの紫外光線を照射して高分子化させることにより、コレステリック系液晶高分子を製造する。この時、光の強さは10〜100mJ/cm<sup>2</sup>とし、光照射時間は30分乃至2時間にするのが望ましい。ガラス基板表面に残っている水は約20℃〜30℃で急速に凍らせ、液晶前駆体が水面上で配列状態を変化させないようにして高真空下にて蒸発させる。このような操作を反復することにより、必要とす

る液晶層の厚さを調節することができる。

【0016】上記のようにして作製された2枚のガラス基板をスベイスターを利用して厚さを一定に調節してセルを形成した後、ここにネマチック液晶と重合により高分子ゲルを形成することができるモノマーとを一緒に混合した液晶混合物を毛細管現象を利用してセルの間に注入する。続いて、セルを365nmの紫外光を利用して重合させることにより、最終的に完成されたコレステリック系液晶により表面処理された液晶セルを得ることができる。

#### 【0017】

【作用】本発明の液晶セルをより詳細に説明する。従来は、図1に示すように、2枚のガラス基板1'、1'の内側にITO透明電極2'、2'を形成した後、その上に配向膜3'、3'を形成し、このガラス基板1'、1'の間にネマチック液晶と少量のコレステリック液晶及び高分子ゲルを一緒に混合注入して高分子分散液晶表示素子を製造していた。そのため、セル全体を通じてネマチック液晶がコレステリックテクスチャ(又はポカルコニックテクスチャ)4'を持つようになり、駆動電圧が上昇するという問題点があった。

【0018】これに対し、本発明の両親媒性コレステリック液晶は、その親水性基により容易に水に溶けるので、図2に示すように、ITO透明電極2を形成した2枚のガラス基板1、1の間にLB膜を良好に形成することができる。すなわち、高分子化されたコレステリック液晶の高分子主鎖4の親水性部位3をITO透明電極2の表面にだけ存在するようにし、疎水性部位5をネマチック液晶分子6及び高分子ゲル7と境界するようにする。

【0019】これにより、図3に示すように、セルのITO透明電極2の表面側にのみポカルコニックテクスチャ8が形成され、中央側にネマチック液晶6が存在するようになるので、駆動電圧はネマチック液晶6の水準まで低くし、散乱性(contrast)はポカルコニックテクスチャのように高い値を持つようにすることができる。

【0020】以上のようにして得られる本発明の液晶セルは、コントラストと駆動電圧の性能が飛躍的に向上するばかりでなく、特にメモリー性を利用した単純駆動方式が可能になるという効果を発揮する。

#### 【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げながら本発明をより詳細に説明する。

【0022】(実施例1)コレステロール386.66g(1モル)と11-プロモウンデカン酸265.19g(1モル)とをトルエンに溶かし、冷却装置と、反応によって生じる水を除去するディンステンク装置とを備えた1リットルの3口フラスコに入れた。徐々にフラスコを加熱しながらトルエンを還流させて24時間反応させた。反応後減圧下にてトルエンを除去した後、再結

晶して高純度の白色結晶（中間体）を得、これを徹底的に乾燥させた。

【0023】N-N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート7.6g（0.5モル）と上記中間体とを冷却器が装着された500mlの1口フラスコに入れ、重合防止剤であるヒドロキノン10mgを加え、アセトニトリル溶媒と共に還流加熱させながら24時間反応させた。反応後溶媒を減圧下に除去し、得られた白色の固体をクロロホルムに溶かした後、シリカゲルを濡らした板に流して高純度に精製されたコレステリック液晶モノマーを得た。

【0024】この合成されたコレステリック液晶モノマー100mgをジエチルエーテル5mlに溶かして透明な溶液を作った。ITO透明電極が蒸着されたガラス基板を合成洗剤にて1次洗浄した後、アセトンとヘキサンにて徹底的に洗浄して表面を乾燥させた。この洗浄したガラス基板の表面にイオンを除去した蒸留水を塗布した後、ジエチルエーテルに上記コレステリック液晶モノマーを溶かした溶液をマイクロ注射器を通じて徐々に蒸留水の上に滴下した。エーテルが水層の上に薄く塗布された後、室温にて約2時間放置して完全に揮発させた。水層の上にコレステリック液晶モノマーの薄い膜が形成されたら、これに紫外光を照射して高分子化されたコレステリック液晶を作製した。この時の照射時間は2時間、紫外光の強さは70mJ/cm<sup>2</sup>であった。続いて、約-20℃の湿度にてガラス基板表面を急激に凍らせた後、高真空（0.0001Torr）下に水を完全に除去した。

【0025】上記と同一の方法でガラス基板の表面に高\*

図 1

区分	項目	膜厚さ (Å)	コントラスト	駆動電圧 (V)	応答速度 (ms)
比較例1		0	40:1	20	35
実施例1		100	80:1	5.6	19
実施例2		250	100:1	6	20
実施例8		500	130:1	7	22
実施例4		1000	250:1	9	25

【0030】

【発明の効果】上記表1から明らかなように、本発明のコレステリック系液晶化合物を用いた液晶表示素子は、ポカロニコックテクスチュアがセルの表面にだけ誘発されるので、既存の液晶セルよりもコントラストが向上し、駆動電圧をネマチック液晶の水準まで低下させることができ、応答速度も向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のネマチック液晶とコレステリック液晶が

\* 分子化されたコレステリック液晶層を作り、1個はセルの下層として、他の1個はセルのカバーとして利用した。この時、準備したガラス基板の上のコレステリック液晶層の厚さは約100Åであった。

【0026】一方、ネマチック相を持つマク社のE48液晶80重量%と、ウレタン系ジアクリレートモノマー20重量%とに光重合開始剤としてアセトフェノン誘導体0.001重量%を添加して均一に混合し、液晶混合物を準備した。前記のガラス基板から厚さ15μmのスペイサーを使用してセルを作り、上記液晶混合物を毛細管現象を利用して注入した。注入が完了した後、紫外光を500mJ/cm<sup>2</sup>の強さで10分間照射して重合させ、液晶セルを製造した。その後、通常の方法によりコントラスト、駆動電圧及び応答速度を評価し、表1に示す結果を得た。

【0027】（実施例2〜4）実施例1と同様に液晶セルを製造したが、コレステリック液晶表面層の厚さを250Å（実施例2）、500Å（実施例3）及び1000Å（実施例4）にした。これらの液晶セルの物性を前記実施例1と同様に評価し、表1に示す結果を得た。

【0028】（比較例1）コレステリック液晶で表面処理するのを省略した以外は実施例1と同様に液晶セルを製造した。この液晶セルの物性を前記実施例1と同様に評価し、表1に示す結果を得た。

【0029】

【表1】

混合された高分子分散液晶表示素子の断面を模式的に示す図である。

【図2】本発明のコレステリック液晶により表面処理された液晶セル構造の断面を模式的に示す図である。

【図3】図2の液晶セル構造の断面をより詳細に示す図である。

【符号の説明】

1 ガラス基板

1' ガラス基板

- 2 ITO透明電極
- 2' ITO透明電極
- 3 親水性部位
- 3' 配向膜
- 4 コレステリック液晶の高分子主鎖
- 4' コレステリックテクスチャ (ボカルコニックテク \*

\* スチュア)

- 5 疎水性部位
- 6 ネマチック液晶分子
- 7 高分子ゲル
- 8 ボカルコニックテクスチャ

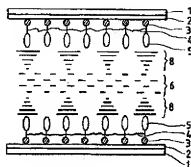
【図1】

図 1



【図3】

図 3



- 1. ガラス基板
- 2. ITO透明電極
- 3. コレステリック液晶の親水性部位
- 4. コレステリック液晶の高分子主鎖
- 5. コレステリック液晶の疎水性部位
- 6. ネマチック液晶分子
- 8. ボカルコニックテクスチャ

【図2】

図 2

